

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro**



**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. März 2001 (01.03.2001)**

**PCT**

**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/13863 A2**

**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>:** **A61K 7/00**

SANNER, Axel [DE/DE]; Lorscher Ring 2c, 67227 Frankenthal (DE). SCHLARB, Bernhard [DE/DE]; Dhauner Strasse 15a, 67067 Ludwigshafen (DE).

**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP00/08094

**(22) Internationales Anmeldedatum:** 18. August 2000 (18.08.2000)

**(74) Anwalt:** KINZEBACH, Werner; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4, 81679 München (DE).

**(25) Einreichungssprache:** Deutsch

**(81) Bestimmungsstaaten (national):** CN, JP, RO, SI, US.

**(26) Veröffentlichungssprache:** Deutsch

**(84) Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

**(30) Angaben zur Priorität:**  
199 39 326.5 19. August 1999 (19.08.1999) DE

**Veröffentlicht:**

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

**(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**(72) Erfinder; und**

**(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):** WITTELER, Helmut [DE/DE]; Birkenstrasse 9, 67259 Beindersheim (DE).



**(54) Title:** AQUEOUS COSMETIC COMPOSITION

**A2**

**(54) Bezeichnung:** WÄSSRIGE KOSMETISCHE ZUSAMMENSETZUNG

**WO 01/13863**

**(57) Abstract:** Disclosed is an aqueous cosmetic composition containing an emulsion polymer with a minimum temperature of film formation MFT that is determined in the absence of film forming auxiliaries and with at least one glass transition temperature T<sub>g</sub> of the dried film, whereby 35 °C ≤ T<sub>g</sub> ≤ 80 °C and T<sub>g</sub> - MFT ≥ 8 °C. The composition is especially a nail varnish or a hair fixative formulation.

**(57) Zusammenfassung:** Beschrieben wird eine wässrige kosmetische Zusammensetzung, enthaltend ein Emulsionspolymerisat mit einer in Abwesenheit von Filmbildhilfsmitteln bestimmten Mindestfilmbildtemperatur MFT und wenigstens einer Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> des getrockneten Films, wobei 35 °C ≤ T<sub>g</sub> ≤ 80 °C und T<sub>g</sub> - MFT ≥ 8 °C. Die Zusammensetzung ist insbesondere ein Nagellack oder eine Haarfestigerformulierung.

**Wässrige kosmetische Zusammensetzung****Beschreibung****5**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige kosmetische Zusammensetzung, insbesondere in Form eines Nagellacks oder einer Haarfestigerformulierung.

**10** Nagelpflegemittel, insbesondere in Form von Nagellacken, gehören zu den am meisten verwendeten dekorativen Kosmetika. Sie enthalten meist ein synthetisches Harz als Filmbildner sowie anorganische oder organische Pigmente oder Farbstoffe. Die Nagellacke sollen hohen Glanz, hohe Härte und gute Haftung auf keratinhaltigen Substanzen, wie Fingernägeln zeigen und bei Raumtemperatur rasch zu einem nicht klebrigen gleichmäßigen Film trocknen. Der hohe Glanz und die gute Haftung sollen über einen möglichst langen Zeitraum erhalten bleiben. Damit die Nagellacke mit üblichen Nagellackentfernern wieder entfernt werden können, müssen die **20** verwendeten filmbildenden Harze in Wasser-Aceton-Gemischen löslich sein. Dagegen sollen die filmbildenden Harze in Wasser oder Wasser-Alkohol-Gemischen unlöslich sein, damit der Nagellack bei Kontakt mit Wasser oder beim Umgang mit üblichen Haushaltschemikalien nicht angelöst wird.

**25**

Es finden zunehmend Nagellacke mit wässrigen Emulsionspolymerisaten als Bindemittel Anwendung. So beschreibt die EP-0424112 Nagellackformulierungen, die als Bindemittel ein Emulsionspolymerisat mit Kern/Schale-Aufbau enthalten. Das Polymer der äußeren **30** Schale hat eine Erweichungstemperatur, die niedriger als die des Polymers der inneren Schale ist. Es hat sich allerdings gezeigt, dass die dort beschriebenen Nagellackzusammensetzungen eine unzureichende Haftung auf keratinhaltigen Substraten, z. B. auf Fingernägeln, zeigen und nach dem Trocknen rasch ihren Glanz verlieren.

Die DE-19727504 offenbart wässrige kosmetische Formulierungen, insbesondere Nagellackformulierungen, die als Bindemittel ein Emulsionspolymerisat enthalten, das durch Polymerisieren eines **40** Gemisches bestimmter Monomere in Gegenwart eines Monomeres mit einer ionischen oder ionogenen Gruppe enthaltenden Polymerisats erhältlich ist. Die beschriebenen Formulierungen weisen zwar eine

## 2

ausreichende Haftung auf Fingernägeln auf, sind aber bei der Verwendung als Nagellack nicht vollständig zufriedenstellend. So verlieren die lackierten Oberflächen rasch ihren Glanz und zeigen nachteiligerweise einen klebrigen sensorischen Eindruck.

## 5

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine wässrige kosmetische Zusammensetzung, insbesondere einen Nagellack auf Wasserbasis, bereitzustellen, die nach dem Trocknen zu Filmen mit guter Haftung auf insbesondere keratinhaltigen Substraten, hohem Glanz und hoher Glanzbewahrung sowie Klebfreiheit führt.

10 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch eine wässrige kosmetische Zusammensetzung gelöst, die ein Emulsionspolymerisat mit einer in Abwesenheit von Filmbilbehilfsmitteln bestimmten Mindestfilmbildetemperatur MFT und wenigstens einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  des getrockneten Films enthält, wobei

$$35 \text{ } ^\circ\text{C} \leq T_g \leq 80 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ und}$$

20  $T_g - MFT \geq 8 \text{ } ^\circ\text{C}.$

Diese Regel muss für wenigstens eine Glasübergangstemperatur gelten, wenn das Polymerisat mehr als eine Glasübergangstemperatur aufweist.

## 25

In bevorzugten Ausführungsformen ist

$$40 \text{ } ^\circ\text{C} \leq T_g \leq 65 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

30 In bevorzugten Ausführungsformen ist außerdem

$$T_g - MFT \geq 12 \text{ } ^\circ\text{C},$$

vorzugsweise

## 35

$$T_g - MFT \geq 16 \text{ } ^\circ\text{C},$$

besonders bevorzugt

## 40

$$T_g - MFT \geq 18 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Das erfindungsgemäß verwendete Emulsionspolymerisat ist durch seine in Abwesenheit von Filmbilbehilfsmitteln bestimmte Mindestfilmbildungstemperatur und die Glasübergangstemperaturen des 45 Films, der nach dem Trocknen erhalten wird, charakterisiert. Die Mindestfilmbildetemperatur ist diejenige Grenztemperatur, oberhalb der eine Kunststoffdispersion beim Trocknen unter festgeleg-

## 3

ten Bedingungen einen rissfreien Film bildet. Die Bestimmung der Mindestfilmbildtemperatur erfolgt unter den in der DIN 53787 festgelegten Bedingungen. Zu Beginn der Messung weist das Emulsionspolymerisat einen Feststoffgehalt von 30 bis 55 Gew.-% auf.

5 Als MFT wird für die Zwecke der vorliegenden Erfindung der Mittelwert aus 10 unabhängig durchgeföhrten Bestimmungen verwendet. Die Bestimmung erfolgt in Abwesenheit von Filmbilbehilfsmitteln bzw. Koaleszierungs- oder Verlaufmitteln, d. h. die bestimmte MFT ist eine intrinsische Eigenschaft des untersuchten Emulsionspolymerisates. Selbstverständlich kann die formulierte kosmetische Zusammensetzung gewünschtenfalls derartige Hilfsmittel enthalten.

Die Bestimmung der  $T_g$  erfolgt mit einem handelsüblichen DSC-Kalorimeter mit einer Heizrate von 20 °C an einem Film, der durch Aufbringen der Emulsion in einer Trockenfilmdicke von 100 µm auf Glas und Trocknen bei 23 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit erhalten wird.

Um ein sicheres Verfilmen bei Körpertemperatur und darunter zu gewährleisten, hätte der Fachmann ausschließlich Emulsionspolymerisate einer  $T_g$  von deutlich weniger als 35 °C in Betracht gezogen. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Verwendung von Emulsionspolymerisaten, die den obigen Kriterien genügen, als Bindemittel in z. B. Nagellackformulierungen zu Erzeugnissen führt, die auch bei niedrigen Temperaturen einen guten Verlauf und gute Verfilmungseigenschaften zeigen, nach dem Trocknen jedoch zu Filmen mit hoher Glanzbewahrung, hoher Härte und ohne klebrigen sensorischen Eindruck föhren.

30 In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen kosmetischen Zusammensetzung weist das Emulsionspolymerisat ein Maximum der Teilchengrößenverteilung im Bereich von 50 bis 200 nm, vorzugsweise 80 bis 150 nm, auf. Die Teilchengrößenverteilung ist dabei die Auftragung des Gesamtvolumens aller Teilchen einer 35 Klasse gegen den Teilchendurchmesser. Emulsionspolymerisate mit der angegebenen Teilchengrößenverteilung föhren zu Filmen mit besonders hohem Glanz und hoher Glanzbewahrung.

Verwendbare Emulsionspolymerisate werden durch Polymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen (Monomere) in einem Zweiphasen-System mit Wasser als kontinuierlicher Phase erhalten. Üblicherweise wird ein wasserlösliches Initiatorsystem zur Initiierung der Polymerisation verwendet. Im Allgemeinen enthält die wässrige Phase Emulgatoren und/oder Schutzkolloide.

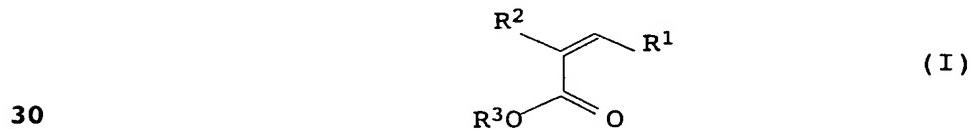
Durch geeignete Auswahl der Monomerzusammensetzung und der Menge und Art der verwendeten Emulgatoren und/oder Schutzkolloide werden Emulsionspolymerisate erhalten, deren MFT und  $T_g$  den oben aufgestellten Bedingungen genügen.

5

Verwendbare Monomere sind z. B. C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl(meth)acrylate, Vinylester, Vinylaromaten und deren Mischungen. Bevorzugte Monomere sind nachstehend im Zusammenhang mit bevorzugten Aspekten der Erfindung erörtert. Geeignete Schutzkolloide sind hydrophile Polymere und Copolymeren, wie Polyvinylalkohole, Polyacrylsäuren, Polyacrylamide, Polyvinylpyrrolidone, sulfonathaltige Polyester, sulfonathaltige Polyamide, sulfonathaltige Polyurethane, carboxylathaltige PES, PA, PUR, sulfonat- oder carboxylathaltige Polyesteramide. Hydrophile Schutzkolloide mit ionischen oder ionogenen Gruppen sind bevorzugt.

Besonders geeignete Emulsionspolymerisate enthalten Styrol und vorzugsweise wenigstens ein unter Methylmethacrylat, n-Butyl(meth)acrylat und tert-Butyl(meth)acrylat ausgewähltes Monomer und vorzugsweise wenigstens ein unter Acrylsäure, Methacrylsäure und Crotonsäure ausgewähltes Monomer.

In bevorzugten Ausführungsformen enthält das Emulsionspolymerisat wenigstens 2 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, insbesondere 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die gesamten Monomereinheiten, Einheiten eines Monomers der Formel I,



worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe stehen und R<sup>3</sup> für C<sub>9</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, steht. Der Rest R<sup>3</sup> kann für verzweigtes, cyclisches oder lineares Alkyl stehen, wobei lineares Alkyl bevorzugt ist.

Bevorzugte Beispiele für Monomere der Formel I sind Ester der (Meth)acrylsäure mit C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoholen, wie Laurylacrylat, Stearylacrylat, Laurylmethacrylat, Stearylmethacrylat, Ester der Methylmethacrylsäure mit C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoholen sowie Ester der Croton-säure mit C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoholen, wovon Laurylacrylat, Stearylacrylat, Laurylmethacrylat und/oder Stearylmethacrylat besonders bevorzugt sind.

## 5

In bevorzugten Emulsionspolymerisaten beträgt der Summenanteil von Styroleinheiten und Einheiten von Monomeren der Formel I, bezogen auf die gesamten Monomereinheiten, 15 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%.

5

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Emulsionspolymerisat um ein mehrstufiges Emulsionspolymerisat, das wenigstens eine erste Polymerdomäne und wenigstens eine zweite Polymerdomäne aufweist, wobei die erste Polymerdomäne aufgebaut ist aus

10

- 5 bis 50 Gew.-Teilen, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-Teilen, Monomereinheiten mit mindestens einer ionischen oder ionogenen Gruppe,

15

- 50 bis 95 Gew.-Teilen, vorzugsweise 70 bis 92 Gew.-Teilen, neutralen Monomereinheiten

und die zweite Polymerdomäne im Wesentlichen aus neutralen Monomereinheiten aufgebaut ist.

20

Das bevorzugt verwendete Emulsionspolymerisat ist mehrstufig, d. h. es weist zwei oder mehrere Polymerdomänen auf. Es ist durch Emulsionspolymerisation eines eine höhere Polymerdomäne konstituierenden Monomers oder Monomerengemisches in Gegenwart des Polymerisats der vorangehenden Stufe erhältlich. So wird ein zweistufiges Emulsionspolymerisat durch Emulsionspolymerisation eines die zweite Polymerdomäne konstituierenden Monomerengemisches in Gegenwart eines aus der ersten Polymerdomäne bestehenden Polymerisats hergestellt. Letzteres wirkt in der Regel als Schutzkolloid bei der Emulsionspolymerisation. Die Begriffe "erste" und "zweite" Polymerdomäne sind zur leichteren Bezugnahme für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung eingeführt. Bei drei- oder mehrstufigen Emulsionspolymerisaten ist damit keine bestimmte Anordnung dieser Domänen relativ zu weiteren Domänen impliziert.

35

Die erste Polymerdomäne ist aufgebaut aus 5 bis 50 Gew.-Teilen Monomereinheiten mit mindestens einer ionischen oder ionogenen Gruppe und 50 bis 95 Gew.-Teilen neutralen Monomereinheiten. Als Monomereinheiten mit ionischen oder ionogenen Gruppen werden solche Monomereinheiten bezeichnet, die sich von sauren bzw. anionischen, basischen bzw. kationischen oder amphoteren Monomeren ableiten.

## 6

Ionische Gruppen weisen eine volle Ionenladung oder ein Vielfaches davon auf. Ionogene Monomere können durch Protonierung/De-protonierung bzw. Quaternierung in ionische Gruppen überführt werden.

5

Es können auch anionische und kationische Monomere gleichzeitig in der ersten Polymerdomäne vorhanden sein, wobei die beiden Monomertypen äquimolar vorliegen oder einer der beiden Monomertypen im molaren Überschuß vorliegen kann, so daß das damit herge-

10 stellte Polymerisat nach außen anionisch oder kationisch ist.

Dies kann z. B. dann sinnvoll sein, wenn einer der beiden Monomertypen einen zusätzlichen Vorteil, etwa eine verbesserte Haf-tung oder Dispersionsstabilität bewirkt.

15 Anionische bzw. saure Monomere sind z. B. ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren, vorzugsweise mit 3 bis 6 C-Atomen, sowie polymerisierbare bzw. copolymerisierbare saure Carbonsäurederivate, wie (Meth)acrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure und deren Anhydride und Halbester, Fumarsäure und -halbester,

20 Itakonsäure;

ungesättigte Sulfonsäurederivate, wie Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure oder deren Salze;

ungesättigte Phosphor- oder Phosphonsäurederivate, wie Vinyl-

25 phosphonsäure oder die Phosphorsäuremonoester polymerisierbarer Alkohole wie z. B. Butandiolmonoacrylat oder Hydroxyethylmeth-acrylat.

Ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren, wie Acryl-  
30 säure, Methacrylsäure und Crotonsäure sind bevorzugte anionische bzw. saure Monomere. Diese können mit Vorteil ganz oder teilweise neutralisiert sein.

Kationische bzw. basische Monomere sind z. B. (Meth)acrylsäure-  
35 ester oder -amide von Aminoalkoholen bzw. Diaminen wie Dialkyl-aminoalkyl(meth)acrylate oder -(meth)acrylamide wie etwa N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminopropylacrylamid, Dialkylaminostyrole, wie z. B. N,N-Dimethylaminostyrol und N,N-Dimethylaminomethylstyrol, Vinyl-  
40 pyridine wie 4-Vinylpyridin und 2-Vinylpyridin, 1-Vinylimidazol, ferner Verbindungen, die durch Umsetzung der oben genannten basischen Monomeren mit bekannten Quaternierungsreagentien, wie Alkylhalogenide, Benzylhalogenide, Dialkylsulfate etc., hergestellt werden können.

Beispiele für amphotere Monomere sind N-(3-Sulfopropyl)-N-methacryloyloxyethyl-N,N-dimethylammonium-Betain und N-Carboxymethyl-N-methacryloyloxyethyl-N,N-dimethylammonium-Betain.

5 Säuregruppen oder tertiäre Aminogruppen können durch Salzbildung bzw. Quaternisierungsreaktion in ionische Gruppen überführt werden.

Neutrale Monomereinheiten leiten sich von neutralen Monomeren,  
10 d. h. Monomeren ohne ionische oder ionogene Gruppen ab. Zu den neutralen Monomeren zählen auch die Monomere der Formel I. Das Emulsionspolymerisat enthält in der Regel weitere neutrale Monomere, die sich zweckmäßigerweise in Hauptmonomere und davon verschiedene Monomere (Comonomere) einteilen lassen.

15 Als bevorzugte Hauptmonomere lassen sich z. B.  
C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl(meth)acrylate, wie Methylmethacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat;  
20 Vinylester von C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkancarbonsäuren, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkan-carbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyllaurat, Vinylstearat, Vinylneodecanoat;  
Vinylaromaten, wie vorzugsweise Styrol, α- und β-Methylstyrol, α-Butylstyrol, 4-Butylstyrol, 4-Decylstyrol;  
25 oder Mischungen davon anführen.

Weiter lassen sich aliphatische Olefine mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei olefinischen Doppelbindungen, wie Butadien, Isopren und Chloropren, sowie Ethylen, Propylen und Isobutylen, anführen.  
30 Aliphatische Olefine mit zwei Doppelbindungen sind weniger bevorzugte Hauptmonomere.

Besonders bevorzugte Hauptmonomere sind Styrol, Methylmethacrylat, n-Butyl(meth)acrylat und/oder tert-Butyl(meth)acrylat.

35 Geeignete Comonomere sind z. B. Hydroxylgruppen enthaltende Monomere wie Hydroxyalkyl(meth)acrylate, z. B. Hydroxypropyl- oder Hydroxyethyl(meth)acrylat, Amide oder substituierte Amide von ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, z. B.  
40 Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, sowie die mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-einwertigen Alkoholen veretherten N-Methylolacrylamide und N-Methylolmethacrylamide. Vernetzende Monomere, z. B. mit zwei Vinylgruppen, können mitverwendet werden, vorzugsweise werden diese in der zweiten Polymerdomäne eingesetzt.

Zu nennen sind weiterhin Nitrile und Vinylhalogenide. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril. Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylchlorid.

Die zweite Polymerdomäne ist überwiegend aus neutralen Monomer-einheiten aufgebaut. Vorzugsweise ist sie zu 60 bis 100 Gew.-Teilen aus Einheiten der vorstehend angesprochenen Hauptmonomere und 10 0 bis 40 Gew.-Teilen aus Einheiten davon verschiedener Monomeren aufgebaut. Der Anteil ionischer Monomereinheiten liegt vorzugsweise unter 5 %.

In einem bevorzugten Emulsionspolymerisat ist die erste Polymer-domäne aufgebaut aus

- 5 bis 40 Gew.-Teilen Monomereinheiten mit mindestens ei-ner ionischen oder ionogenen Gruppe,
- 2 bis 50 Gew.-Teilen, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-Teilen, 20 Einheiten von Monomeren der Formel I,
- 10 bis 93 Gew.-Teilen, vorzugsweise 40 bis 85 Gew.-Tei-chen, Einheiten von C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl(meth)acrylaten, Vinyl-estern von C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkancarbonsäuren, Vinylaromaten oder Mischungen davon, und
- 25 - 0 bis 40 Gew.-Teilen Einheiten davon verschiedener Mono-meren,

und die zweite Polymerdomäne aufgebaut aus

- 30 - 60 bis 100 Gew.-Teilen Einheiten von C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Al-ky(meth)acrylaten, Vinylestern von C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Carbonsäuren, Vinylaromaten oder Mischungen davon, und
- 0 bis 40 Gew.-Teilen Einheiten davon verschiedener Mono-meren.

35 Das Gewichtsverhältnis der ersten Polymerdomäne zur zweiten Poly-merdomäne liegt vorzugsweise im Bereich von 10:90 bis 60:40, ins-besondere 30:70 bis 50:50.

40 Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts ( $\bar{M}_w$ ) des die erste Poly-merdomäne bildenden Polymerisats liegt vorzugsweise über 10 000, besonders bevorzugt beträgt es 20 000 bis 200 000 (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel).

Die Herstellung des die erste Polymerdomäne bildenden Polymerisats kann durch ein beliebiges Polymerisationsverfahren, vorzugsweise aber durch Lösungspolymerisation erfolgen.

- 5 Als Lösungsmittel für die Lösungspolymerisation der ersten Polymerdomäne eignen sich z. B. solche mit einem Siedepunkt unter 100 °C bei 1 bar oder solche, die mit Wasser ein Azeotrop bilden, welche aus der wässrigen Polymerdispersion oder Polymerlösung, soweit gewünscht, leicht destillativ abgetrennt werden können.
- 10 Dem Lösungsmittel können in Einzelfällen zweckmäßigerweise auch Verlaufsmittel zugesetzt werden. Ein späterer Zusatz dieser Hilfsmittel kann sich so erübrigen.

Als Lösungsmittel genannt seien z. B. Alkohole oder Ketone mit 15 bis zu 8 Kohlenstoffatomen, wie Butanol, Isobutanol, Propanol, Ethanol, Methanol und Methylmethylethylketon.

Die Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Monomeren kann z. B. in bekannter Weise durch anionische oder vorzugsweise radi-20 kalische Polymerisation vorzugsweise in Gegenwart von Initiatoren erfolgen. Als radikalbildende Initiatoren genannt seien z. B. Azobiscarbonäureamide, Azobiscarbonäurenitrile, Persäureester oder Peroxide. Die Menge des Initiators beträgt vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf 25 die Monomeren. Die Polymerisationstemperatur beträgt vorzugswise 50 bis 150 °C, besonders bevorzugt 70 bis 130 °C. Gegebenenfalls können auch Regler, z. B. Mercaptoethanol, Tertiärdodecylmercaptan, Ethylhexylthioglycolat oder Diisopropylxanthogensulfid, vorzugsweise in Mengen von 0 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Monome-30 ren, zugesetzt werden.

Die Herstellung des die erste Polymerdomäne bildenden Polymerisats kann einstufig oder mehrstufig erfolgen. Insbesondere kann z. B. zunächst ein Polymer mit einem hohen Säureanteil und in 35 dessen Gegenwart dann ein Polymer mit einem geringeren Säureanteil hergestellt werden, wie es z. B. in EP-A-320865 beschrieben ist. Bei der vorliegenden Erfindung bringt die mehrstufige Herstellung in der Regel keine weitergehenden Vorteile, so daß die einstufige Herstellung bevorzugt ist. Bei der Polymerisation kön-40nen die Monomeren vorgelegt oder, bevorzugt, kontinuierlich zudosiert werden.

Das die erste Polymerdomäne bildende Polymerisat wird als Dispersion oder vorzugsweise Lösung in dem organischen Lösungsmittel 45 erhalten. Der Feststoffgehalt beträgt vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-%, insbesondere 60 bis 85 Gew.-%.

## 10

In Gegenwart des die erste Polymerdomäne bildenden Polymerisats erfolgt dann die Emulsionspolymerisation zur Herstellung des mehrstufigen Emulsionspolymerisats. Die Emulsionspolymerisation kann in üblicher Weise z. B. bei Temperaturen von 30 bis 95 °C in 5 Gegenwart eines wasserlöslichen Initiators durchgeführt werden. Geeignete Initiatoren sind z. B. Natrium-, Kalium- und Ammoniumpersulfat, tert-Butylhydroperoxid, wasserlösliche Azoverbindungen oder Redox-Initiator-Systeme. Bei Verwendung von Wasserstoffperoxid als Initiator werden vorzugsweise geringe Mengen an Schwermetallsalzen, wie Cu(II)- oder Fe(III)-salzen, mitverwendet.

Das die erste Polymerdomäne bildende Polymerisat kann dazu in Wasser oder einem sonstigen wässrigen Medium vorgelegt und/oder zusammen mit zu polymerisierenden Monomeren während der Emulsionspolymerisation dem Wasser zugesetzt werden. In einer bevorzugten Herstellungsweise wird der Lösung des Polymerisats Wasser zugesetzt und dann das seiner Herstellung verwendete organische Lösungsmittel überwiegend abdestilliert. Die so erhaltene wässrige Lösung oder Dispersion der ersten Polymerdomäne kommt bei 15 der Herstellung der zweiten Polymerdomäne durch Emulsionspolymerisation zum Einsatz.

Soweit die erste Polymerdomäne Säuregruppen bzw. Anhydridgruppen umfasst, werden diese vor oder während der Überführung in die 20 wässrige Phase teilweise oder vorzugsweise ganz in Salzgruppen überführt, d. h. neutralisiert.

Geeignete Neutralisationsmittel sind zum einen Mineralbasen wie Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat sowie Ammoniak, zum anderen 30 organische Basen, wie Aminoalkohole, z. B. 2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP), Triethanolamin, Triisopropanolamin (TIPA), Monoethanolamin, Diethanolamin, Tri[(2-hydroxy)-1-propyl]amin, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (AMPD) oder 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-Propandiol sowie Diamine, wie zum Beispiel Lysin.

Bei der Emulsionspolymerisation werden in der Regel neben dem die 35 erste Polymerdomäne bildenden Polymerisat keine weiteren Emulgatoren, Schutzkolloide oder sonstige Dispergierhilfsmittel benötigt; diese können jedoch zugesetzt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführung werden während und nach der Emulsionspolymerisation Hilfsmittel zugesetzt, die die Viskosität verringern. Dies sind bevorzugt ionische Verbindungen, insbesondere Salze, die sich von organischen Säuren oder Basen ableiten. Als Beispiele sind hier Lysinhydrochlorid und Natriumcitrat zu nennen.

## 11

Die erfindungsgemäßen wässrigen kosmetischen Zusammensetzungen können in vielfältiger Form vorliegen, z. B. als kosmetische Emulsionen, Lotionen, Körperlotionen, Handlotionen, Salben, Cremes, Gelen, Make-ups, Antifaltencremes, -lotionen und -salben,

5 Solubilisate, Öle, Badeöle, Shampoos, Seifen, Flüssigseifen, Waschcremes, Waschgele, Duschgele, Reinigungspräparate, Reinigungsmilch, Hautschutzformulierungen, Handschutzcremes und -salben, Arbeitsschutzcremes und -salben, Sticks, Lippenstifte, Deostifte, Deodorantien, Wimperntuschen, Lidschatten, Nagellacken,

10 wässrigen Nagellacken, Sonnenschutzformulierungen, UV-Schutzformulierungen, Sonnenschutzcremes, Sonnenschutzgele, After sun-Präparate, Rasierschäume, Rasiercremes und -lotionen, Aftershave-Präparate, Hygieneformulierungen und -spülungen, Mundwasser, Zahnpasten, sowie medizinischen Hautpräparaten. Bevorzugte Aus-

15führungsformen der erfindungsgemäßen kosmetischen Zusammensetzung betreffen Haarkosmetische Formulierungen, Haarpflegemittel und Haarfestiger, insbesondere Hairsprays, Festigerlotionen, Festigercreme, Schaumfestiger, Haarmousse, Haargel, Mittel zur Behandlung von Schuppen und Haarausfall sowie Haarwuchsmittel.

20 Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen kosmetischen Zusammensetzung ist ein Nagellack auf Wasserbasis.

Die erfindungsgemäße wässrige kosmetische Zusammensetzung enthält vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% flüchtige organische Substanzen. Unter "flüchtige organische Substanzen" werden solche mit einem Siedepunkt von unter 300 °C verstanden. Derartige Substanzen können beispielsweise als Verlaufsmittel dienen.

Das eingangs definierte Emulsionspolymerisat kann in der wässrigen kosmetischen Zusammensetzung als alleiniges Polymer oder im Gemisch mit anderen Polymeren vorliegen. Durch Abmischung mit anderen Polymeren kann vor allem die Löslichkeit oder Redispersierbarkeit in Wasser oder wässrigen Medien gesteuert werden. Insbesondere bei Anwendungen, die eine Wasserlöslichkeit oder Redispersierbarkeit in Wasser erfordern, wie z. B. in haarkosmetischen Formulierungen, wie Haarfestigerformulierungen, kann das erfindungsgemäße Emulsionspolymerisat mit einem wasserlöslichen oder in Wasser redispersierbaren Polymer abgemischt werden. Beispiele für geeignete wasserlösliche Polymere sind ionische Polyamide,

30 Polyurethane und Polyester sowie Homo- und Copolymeren von ethylenisch ungesättigten Monomeren. Als Kosmetikinhaltsstoffe sind diese zum Beispiel unter den Handelsnamen Amerhold, Ultrahold, Ultrahold Strong, Luviflex VBM, Luvimer, Luviskol, Luviskol Plus, Luviset P.U.R., Acronal, Acudyne, Stepanhold, Lovocryl, Versatyl,

35 Amphomer oder Eastman AQ bekannt. Einige dieser Polymere werden

## 12

erst mit Hilfe geeigneter Neutralisationsmittel wasserlöslich oder -redispergierbar.

Das wasserlösliche Polymer kann in einer beliebigen Menge, z. B. 5 bis zu 95 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Polymere, eingesetzt werden. Überraschenderweise wird selbst bei geringen Mengen an wasserlöslichem Polymer im Gemisch mit dem eingangs definierten Emulsionspolymerisat ein in Wasser redispergierbares Gemisch erhalten.

10

Die erfindungsgemäßen wässrigen kosmetischen Zusammensetzungen können weitere Bestandteile enthalten, z. B. Farbmittel, wie Pigmente oder Farbstoffe, Tenside, Dispergiermittel, Netzmittel, Verdickungsmittel, Haarkonditionierungsmittel, Feuchthaltemittel, 15 Verlaufsmittel, Konservierungsmittel, Schaumverhütungsmittel, chelatisierende Mittel, Puffer und UV-Absorptionsmittel. Die Auswahl geeigneter derartiger Bestandteile für den jeweiligen Anwendungszweck liegt im Rahmen des fachmännischen Könnens auf kosmetischem Gebiet.

20

Verwendete Pigmente oder Farbstoffe sollen verhältnismäßig lichtecht und nicht auslaufend sein. Perglanzvermittelnde Substanzen, wie Glimmer (Mica), Guanin, Wismutoxychlorid oder Titandioxid auf Glimmer können gleichfalls verwendet werden. Viele Beispiele für geeignete Pigmente und Farbstoffe finden sich bei Madison G. de-Navarre, The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Bd. 4, S. 996-998 (2. Aufl.). Weitere geeignete Farbmittel sind in den DE-4240743A, DE-19538700A, DE-19614637A, DE-19640619A, DE-19705960A, DE-19705962A, DE-19715995A, DE-19802234A, 30 EP-0686674A, US-4009136, US-4487855, US-4612343 und US-5131916 beschrieben.

Tenside bzw. Dispergiermittel oder Netzmittel werden häufig als oberflächenaktive Mittel in Nagelüberzugszubereitungen verwendet, 35 um die gleichmäßige Verteilung des Pigments zu unterstützen. Anorganische Pigmente sind in der Regel hydrophil und lassen sich in einem wässrigen Emulsionssystem leicht dispergieren. Organische Pigmente sind in der Regel hydrophob und machen bisweilen ein Dispergier- oder Netzmittel erforderlich, das die Oberflächenspannung vermindert und gleichmäßige Verteilung ermöglicht. Eine Aufzählung geeigneter oberflächenaktiver Mittel findet sich in Encyclopedia of Chemical Technology, Surfactants, Bd. 19, S. 584 (1969), und die jeweils zu treffende Wahl liegt innerhalb des Fachwissens und -könnens. Besonders geeignete Tenside sind 45 alkoxylierte Silikone, die während oder nach Herstellung des Emulsionspolymerisats zugesetzt werden können.

## 13

Verdickungsmittel dienen zur Verhütung einer Abtrennung und eines Absetzens. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Naturgummien, wie Guar, Gummiarabicum, Cellulose und Cellulosederivate, Silicate, wie V-gum<sup>(R)</sup>, Tone, wie Stearalkoniumhectorit, und synthetische Polymerisate, wie Acrylate, z. B. Carbopol<sup>(R)</sup> und Acry-sols<sup>(R)</sup>.

Geeignete Haarkonditionierungsmittel sind unter der CTFA-Bezeichnung "Polyquaternium" bekannt.

10

Als Feuchthaltemittel sind z. B. Mono- und Polyglycole, Mono- und Polyglycerine, Zuckeralkohole, Alkylenoxide und Polyalkylenoxide, insbesondere Ethylen- und Propylenoxide (EO und PO), Saccharide, Glucoside, Aminosäuren, Harnstoff und Addukte von EO bzw. PO an die genannten Verbindungen geeignet. Die Feuchthaltemittel übertragen Feuchtigkeit auf die Haut und werden im Allgemeinen in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die kosmetische Zusammensetzung verwendet.

20

Verlaufsmittel können zur Erniedrigung der Temperatur, bei welcher sich der Film ausbilden kann, zugesetzt werden. Die Verlaufsmittel erfüllen somit nur während der Filmbildung einen Zweck. Es handelt sich dabei in der Regel um organische Substanzen mit einem Siedepunkt zwischen 30 und 300 °C.

25

Zu einer Gruppe von geeigneten Verlaufsmitteln gehören die Glykolether, wie Ethylenglykolaminobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonomethylether und Dipropylenglykolmonomethylether. Weitere geeignete Verlaufsmittel sind Ethylenglykolbutyletheracetat, Propylenglykolbutylether, Ethyl-3-ethoxypropionat, 1-Methoxy-2-propylacetat, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Propylenglykol-1-monomethylether, Essigsäureethylester und Toluol. Handelsnamen von Verlaufsmitteln, die auf diesen Stoffen beruhen sind Dowanol PnB, Eastman EEPS und Solvenon PM.

Zur Verhinderung von Bakterien- und Pilzwachstum während der Lagerung der Nagelüberzugszubereitungen werden häufig Konservierungsmittel verwendet. Hierfür kommen allgemein verwendete Konserverungsmittel, z. B. niedrige Alkylester von p-Hydroxybenzoësäure, wie Methyl-p-hydroxybenzoat, Ethyl-p-hydroxybenzoat, Butyl-p-hydroxybenzoat und Hexyl-p-hydroxybenzoat, 5-Chlor-2-methyl-3-(2H)-isothiazolon, 2-Methyl-3-(2H)-isothiazolon, organische Salze, wie Kaliumsorbat, anorganische Salze, wie Quecksilbersalze, und Formaldehyd und Formaldehyd freisetzende Verbindungen in Betracht.

- Zur Verhütung des Schäumens und der Blasenbildung während der Herstellung und Anwendung auf die Nägel können geeignete Schaumverhütungsmittel verwendet werden. Beispiele für geeignete Schaumverhütungsmittel sind Organopolysiloxane und substituierte Organopolysiloxane, wie Methylsilicon und Diethyldisilicon, Siliciumdioxid, Gemische aus Silicium und Siliciumdioxid, und aus Organopolysiloxanen und Siliciumdioxid und Polyoxyethylen-Polyoxypropylengruppen-Kondensate.
- 10 Chelatisierende Mittel entfernen Schwermetallionen, die die Stabilität von Nagellacken beeinträchtigen können. Geeignete chelatisierende Mittel sind Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und ihr Mono- und Tetranatriumsalz und Tetranatriumpyrophosphat.
- 15 Die Nagellackformulierung wird, wenn erforderlich, gepuffert, damit der pH-Wert zwischen vorzugsweise 6 und 10 liegt.
- UV-Absorptionsmittel dienen zur Verhütung schädlicher Einwirkung von UV-Strahlen auf das Polymerisat, eines Verblassens des Pigments oder Farbstoffs und des Sprödewerdens des Nagelüberzugfilms. Eine Aufzählung geeigneter UV-Absorptionsmittel findet sich in Encyclopedia of Chemical Technology, UV Absorbers, Bd. 21, S. 115-122 (1969).
- 25 Das Emulsionspolymerisat ist in der kosmetischen Zusammensetzung vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 50 Gew.-% enthalten, gerechnet als Festharz, bezogen auf das Gesamtgewicht der kosmetischen Zusammensetzung. Wenn die verwendete Menge kleiner als 30 0,5 % ist, kann der erfindungsgemäße Effekt nicht erhalten werden.
- Die Dispersion des Emulsionspolymerisats enthält wenig Koagulat und weist feine disperse Teilchen auf.
- 35 Die wässrigen kosmetischen Zusammensetzungen, insbesondere Nagellackzusammensetzungen, sind nach dem Verfilmen nicht mehr in Wasser-Ethanol-Mischungen (EtOH: 0 bis 50 Gew.-%) löslich, besitzen gute Filmbildeeigenschaften, einen guten Glanz und insbesondere 40 eine gute Haftung auf Keratin-enthaltenden Substraten, z. B. Fingernägeln.
- Eine erfindungsgemäße Nagellackformulierung enthält üblicherweise einen oder mehrere Inhaltsstoffe, die dem Fachmann unter dem folgenden CTFA-Bezeichnungen geläufig sind:

## 15

Acetyl Tributyl Citrate, Acetyl Triethyl Citrate, Acrylates Copolymer, Alcohol, Alcohol Denat., Aluminum Powder, Amyl Acetate, Apricot (Prunus Armeniaca) Kernel Oil, Benzophenone-1, Benzophenone-3, Bismuth Oxychloride, Butyl Acetate, n-Butyl  
 5 Alcohol, Calcium Pantothenate, Camphor, Carmine, Cellulose Acetate Butyrate, Citric Acid, D&C Red No. 6, D&C Red No. 6 Barium Lake, D&C Red No. 7, D&C Red No. 7 Calcium Lake, D&C Red No. 17, D&C Red No. 30, D&C Red No. 30 Lake, D&C Red No. 33, D&C Red No. 34, D&C Red No. 34 Calcium Lake, D&C Violet No. 2, D&C  
 10 Yellow No. 5 Aluminum Lake, D&C Yellow No. 5 Zirconium Lake, Diacetone Alcohol, Dibutyl Phthalate, Diglycerin, Diisobutyl Adipate, Dimethicone, Dimethiconol, Dimethicone Copolyol und seine Derivate, Amodimethicone und seine Derivate, Dioleyl Tocopheryl Methylsilanol, Drometrizole, Ethyl Acetate,  
 15 Etocrylene, FD&C Blue No. 1, FD&C Blue No. 1 Aluminum Lake, FD&C Yellow No. 5, FD&C Yellow No. 5 Aluminum Lake, Ferric Ammonium Ferrocyanide, Ferric Ferrocyanide, Formaldehyde, Gelatin, Glycerin, Guanine, Heptane, Hydrolyzed Keratin, Iron Oxides, Isobutyl Acetate, Isopropyl Alcohol, Isostearoyl Hydrolyzed  
 20 Collagen, Malic Acid, Methoxyisopropanol, Methylparaben, Mica, Nitrocellulose, Panthenol, Phosphoric Acid, Phthalic Anhydride/Glycerin/Glycidyl Decanoate Copolymer, Phthalic Anhydride/Trimellitic Anhydride/Glycols Copolymer, Polyvinyl Alcohol, Polyvinyl Butyral, PPG-8 Polyglyceryl-2 Ether, Propyl  
 25 Acetate, Propylene Glycol, Propylparaben, SD Alcohol 40, SD Alcohol 40-B, Silica, Silver, Stearalkonium Bentonite, Stearalkonium Hectorite, Stearyl Glycyrrhetinate, Styrene/Acrylates/Acrylonitrile Copolymer, Styrene/Acrylates Copolymer, Sucrose Acetate Isobutyrate, Sucrose Benzoate, Tin  
 30 Oxide, Titanium Dioxide, Tocopheryl Acetate, Tocopheryl Linoleate, Toluene, Tosylamide/Epoxy Resin, Tosylamide/Formaldehyde Resin, Water, Zinc Myristate.

Die Erfindung wird nun durch die folgenden Beispiele näher veranschaulicht. In den Beispielen sind alle Prozentangaben gewichtsbezogen.

## Beispiele

40 Beispiele 1A, 1B, 1C, 1D; Vergleichsbeispiel IV:

Herstellung des die erste Polymerdomäne bildenden Polymerisats durch Lösungspolymerisation

45 In einem Glaskolben, der mit Rückflusskühler, Ankerrührer, Tropftrichtern und thermostatisiertem Ölbad ausgestattet ist, wird die nachstehend angegebene Vorlage in einer Stickstoffatmosphäre un-

**16**

ter Röhren auf 85 °C aufgeheizt. Nach Erreichen der Temperatur wird der nachstehend angegebene Zulauf 2 gestartet und innerhalb von 5 Stunden zudosiert. 15 min nach Start von Zulauf 2 wird der nachstehend angegebene Zulauf 1 gestartet und innerhalb von 3,5 5 Stunden zudosiert. Dann wird die Polymerlösung auf 80 °C abgekühlt und mit Zulauf 3 innerhalb 30 min neutralisiert. Anschließend wird 30 min weitergerührt. Dann wird die Polymerlösung durch Einröhren von Zulauf 4 innerhalb von 1 Stunde dispergiert. Dann wird bei einer Kolbeninnentemperatur von bis zu 100 °C ein Destillat 10 entfernt. Die Zusammensetzungen und Kenndaten sind in Tabelle 1 angegeben.

**15****20****25****30****35****40****45**

Tabelle 1

	Ver-gleichs-beispiel 1V	Beispiel 1A	Beispiel 1B	Beispiel 1C	Beispiel 1D
5					
	Vorlage:				
	n-Propanol	136,0 g	136,0 g	136,0 g	136,0 g
10	i-Propanol				136,0 g
	Anteil von Zu-lauf 1	144,0 g	200,0 g	144,0 g	144,0 g
	Zulauf 1:				
	Acrylsäure	160,0 g	80,0 g	80,0 g	80,0 g
15	Styrol	160,0 g		80,0 g	
	n-Butylmeth-acrylat	480,0 g			
	n-Butyl-acrylat		120,0 g	120,0 g	120,0 g
	Laurylacrylat		160,0 g	160,0 g	160,0 g
20	Methylmeth-acrylat		440,0 g	440,0 g	360,0 g
	Zulauf 2:				
	n-Propanol	240,0 g	240,0 g	240,0 g	240,0 g
25	tert.-Butylper-pivalat (75%ig)	21,3 g	21,3 g	21,3 g	21,3 g
	Zulauf 3:				
	wässr. NH <sub>3</sub> -Lösung (25 Gew.-% NH <sub>3</sub> )	151,3 g	75,6 g	75,6 g	75,6 g
30	Zulauf 4:				
	Wasser	1200,0 g	1200,0 g	1200,0 g	1200,0 g
	Destillat	800,0 g	800,0 g	800,0 g	800,0 g
	Feststoffgehalt	31,2 %	26,5 %	25,0 %	24,4 %
35	K-Wert (3 g Feststoff in 100 ml Aceton)	34,3	42,1	40,7	36,8
					34,2

Der K-Wert (auch Fikentscher-Konstante) wird aus der Lösungsviskosität von Polymeren errechnet und ist in der Fachliteratur erläutert, beispielsweise bei H.-G. Elias, Makromoleküle, Bd. 1, Hüthig & Wepf, Heidelberg 1990, S. 98 f.

**18**

Beispiele 2A, 2B, 2C; Vergleichsbeispiel 2:

Herstellung des mehrstufigen Polymerisates durch Emulsionspolymerisation eines Monomerengemisches in Gegenwart des die erste Polymerdomäne bildenden Polymerisats

Die Vorlage wird unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre auf 85 °C aufgeheizt. Dabei wird Zulauf 1 in 10 Minuten zudosiert. Nachdem 85 °C erreicht sind, werden 20 % von Zulauf 3 zugegeben.  
Anschließend wird Zulauf 2 in 2 Stunden und der Rest von Zulauf 3 in 2,5 Stunden zudosiert. Anschließend wird 1 Stunde lang bei 85 °C weitergerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Zusammensetzungen und Kenndaten sind in Tabelle 2 angegeben.

**15**

**20**

**25**

**30**

**35**

**40**

**45**

Tabelle 2:

	Vergleichsbeispiel 2V	Beispiel 2A	Beispiel 2B	Beispiel 2C	Beispiel 2D	Beispiel 2E
<b>Vorlage:</b>						
wässrige Lösung von Polymerisat aus Tabelle 1	aus Vergl.-beisp. IV	aus Beispiel 1A	aus Beispiel 1B	aus Beispiel 1C	aus Beispiel 1D	aus Beispiel 1D
Menge	160,3 g	1207,5 g	1200,0 g	1639,3	1285,0 g	1285,0 g
<b>Zulauf 1:</b>						
Wasser	400,0 g	520,0 g	430,0 g	535,0 g	38,0 g	38,0 g
CuSO <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	0,010 g	0,016 g	0,015 g	0,020 g	0,016 g	0,016 g
<b>L-Lysinhydrochlorid</b>					1,60 g	1,60 g
<b>Zulauf 2:</b>						
Styrol	150,0 g	120,0 g	187,5 g	150,0 g	240 g	280,0 g
n-Butylmethacrylat	300,0 g					
n-Butylacrylat			22,5 g		36,0 g	60,0 g
tert.-Butylacrylat		360,0 g	240,0 g	450,0 g	204,0 g	140,0 g
<b>Zulauf 3:</b>						
Wasserstoffperoxid, 12 Gew.-% in Wasser	41,6 g	66,7 g	62,5 g	83,3 g	133,4 g	133,4 g

Zulauf 4:		165,0 g Wasser nach 1 h von Zu-lauf 2	6,40 g L-Lysinhy- drochlorid in 53,6 g Wasser pa- rallel zu Zulauf 2 zudosiert	6,40 g L-Lysinhy- drochlorid in 53,6 g Wasser pa- rallel zu Zulauf 2 zudosiert
Zulauf 5:		192,0 g Wasser nach 2 h von Zu-lauf 2	80,0 g Si-likontensid (CAS-Nr. 71965-38-3) in 120,0 g Wasser wäh- rend der Abkühlphase bei 50°C zugegeben	80,0 g Si-likontensid (CAS-Nr. 71965-38-3) in 120,0 g Wasser wäh- rend der Abkühlphase bei 50°C zugegeben
Feststoffgehalt	48,7%	35,2%	30,3%	35,2 %
MFT / °C	40	44	44	43
T <sub>g</sub> / °C	40	54	57	55
Maximum der Teilchengrö- ßenverteilung / nm	412,7	84,9	116	744
Arithmetisches Zahlenmit- tel der Teilchengrößen- verteilung / nm	305,7	114,6	128,3	369
				87,0
				94,0

Zur Messung der Glasübergangstemperatur  $T_g$  wird die Probe von Raumtemperatur auf 120 °C aufgeheizt, daran anschließend auf -60 °C abgekühlt und dann wieder auf 120 °C aufgeheizt. Beim Aufheizen von -60 °C auf 120 °C wird die Glasübergangstemperatur gemessen. Alle Heiz- und Kühlvorgänge werden mit einer Rate von 20 °C/min ausgeführt.

Die Teilchengrößenverteilung wurde mit einem Photonenkorrelationsspektroskop bestimmt, Modell Autosizer 2c der Firma Malvern Instruments. Mit diesem Gerät wird eine Auftragung des Gesamtvolumens aller Teilchen einer Klasse gegen den Teilchendurchmesser erhalten; das ist die Teilchengrößenverteilung.

Beispiel 3:

Probandentest der Nagellackformulierungen

5

Die Polymerisate aus den oben genannten Beispielen werden mit Additiven versetzt, so dass Nagellacke mit folgender Zusammensetzung entstehen:

- 10 28,25% Emulsionspolymerisat (Mengenangabe bezogen auf Feststoff; wird eingesetzt als wässrige Dispersion)  
0,57% Methoxypropylacetat (2 % bezogen auf Emulsionspolymerisat)  
2,43% Pigmentformulierung basierend auf Pigment Red 63-1 (CAS-Nr. 6417-83-0), enthaltend 50 % Glycerin und 50 % Pigment  
15 2,83% Propylenglykolbutylether ("Dowanol PnB") (10 %, bezogen auf Emulsionspolymerisat)  
65,92% Wasser
- 20 Diese Nagellacke werden mit einem Pinsel auf den Fingernagel eines Probanden aufgetragen. Außerdem werden zwei käufliche Nagellacke einer Prüfung unterzogen. Nachdem der Nagellack aufgetragen ist, wird nach 10 Minuten, nach 3 Stunden und nach 14 Stunden der getrocknete Nagellack einer visuellen und sensorischen Prüfung  
25 unterzogen. Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

30

35

40

45

Tabelle 3: Probandentest der Nagellackformulierungen

- ++ übertrifft die Anforderungen
  - + erfüllt die Anforderungen
  - erfüllt die Anforderungen nicht
- 1 käuflicher Nagellack auf Wasserbasis, acrylathaltiges Bindemittel
  - 2 käuflicher Nagellack auf Wasserbasis, polyurethanhaltiges Bindemittel

Beispiele 4 bis 17:

**Formulierungen**

**5**

Mit den folgenden Formulierungen werden kosmetische Präparate erhalten, die den Anforderungen für die jeweilige Anwendung in besonderem Maß entsprechen.

**10 Beispiel 4, Haarspray**

Polymerdispersion aus Beispiel 2B	3 g
Wasser	ad 100 g
Mirapol 550 (CAS-Nr. 26590-05-6)	3 g

**15 Propylenglykol**

Alkamuls EL 719 (Wz. der Fa. Rhodia, CAS-Nr. 61791-12-6)	2 g
Gluadin AGP (Wz. der Fa. Henkel, Hydrolysiertes Weizenprotein, CAS-Nr. 70084-87-6)	2 g

**20 Mirasil DMCO (Wz. der Firma Rhodia,**

CAS-Nr. 64365-23-7)	0.5 g
Konservierungsstoff	q. s.
Parfümöl	q. s.
Farbstoff	q. s.

**25**

**Beispiel 5, Sonnenschutzgel**

Polymerdispersion aus Beispiel 2B	1.2 g ) <sup>1</sup>
Wasser	ad 80.4 g

**30 Carbopol 980 (Wz. der Fa. B. F. Goodrich,  
CTFA-Name Carbomer)**

Ethanol, 98%, denatured	4.0 g
Uvinul MS 40 (BASF)	3.0 g
2-Amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol	4.0 g

**35 Trilon B flüssig (Wz. der Fa. BASF,**

Tetranatrium-EDTA-Lösung)	0.3 g
Aloe Vera Gel Konzentrat, 10:1	0.5 g
D-Panthenol	0.5 g
Parfümöl	0.2 g

**40 Bisabolol**

Cremophor A 25 (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnung Ceteareth-25)	1.2 g
---	-------

<sup>1</sup> Mengenangabe bezogen auf Festharz

## 26

## Beispiel 6, Sonnenschutz-Spray

	Cyclomethicone DC 345 (Wz. der Fa. Dow Corning, cyclisches Oligodimethylsiloxan)	55.60
5	Polysynlane (Wz. der Fa. Polyester, CAS-Nr. 61693-08-1)	8.00 g
	Polymerdispersion aus Beispiel 2B, spühgetrocknet, 50%ig in abs. Ethanol disper- giert	3 g
10	Sonnenblumenöl	3.50 g
	Vitamin E Acetat	0.25 g
	Tenox 6 (Wz. der Fa. Eastman Chemical, Mischung aus Maisöl, Glyceryloleat, Propylenglykol, Phenolderivaten, Propylgallat, Zitronensäure)	0.15 g
15	Duftstoff	0.50 g
	Diisopropyladipat	5.00 g
	Octylmethoxycinnamat	7.50 g
	Oxybenzone (CAS-Nr. 131-57-7)	4.00 g
	Octylsalicylate	5.00 g
20	Ethoxydiglykol (CAS-Nr. 111-90-0)	7.50 g

## Beispiel 7, After-Sun Feuchtigkeits-Spray

	Polymerdispersion aus Beispiel 2B	1.00 g <sup>1)</sup>
25	Deionized water	ad 84.60 g
	Luviquat mono CP (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnung Hydroxyethyl Cetylmonium Phosphate)	2.00 g
	D-pantenol	0.50 g
	Propylene glycol	5.00 g
30	Silicones DC 190 (Wz. der Fa. Dow Corning, CTFA-Bezeich- nung Dimethicone Copolyol Acetate)	0.50 g
	Prodew 200 (Wz. der Fa. Ajinomoto, Mischung aus Natriumlactat, Pyrrolidoncarbonsäure- Natriumsalz, Sorbitol, Hydrolysiertes Kollagen,	
35	Prolin)	2.00 g
	Dimethyloldimethylhydantoin (CAS-Nr. 6440-58-0)	0.50 g
	Cremophor RH 40 (Wz. der Fa. BASF, CAS-Nr. 61788-85-0)	0.30 g
	Duftstoff	0.10 g
40	<sup>1)</sup> Mengenangabe bezogen auf Festharz	

## Beispiel 8, Lippenstift

	Candelilla (Euphorbia cerifera) Wachs	
45	(CAS-Nr. 8006-44-8)	4.75 g
	Bienenwachs	1.20 g
	Ozokerit	7.20 g

## 27

	Polymer aus Beispiel 2B	1.00 g
	Microcrystalline Wax SP 96 (Wz. der Fa. Strahl & Pitsch, CAS-Nr. 63231-60-7)	7.00 g
	Abil Wax 2440 (Wz. der Fa. Goldschmidt,	
5	CTFA-Name Behenoxy Dimethicone)	3.40 g
	Isopropyllanolat	3.40 g
	Lanolin	5.75 g
	Isostearylbehenat	2.30 g
	Cetiol LC (Wz. der Fa. Henkel, CTFA-Name	
10	Coco-caprylate/caprate)	12.45 g
	Limnanthes alba-Samen Öl	15.4 g
	Myristylmyristat	7.60 g
	PPG-2 Myristyletherpropionat (CAS-Nr. 74775-06-7)	9.55 g
	Micapoly UV Shadow (Wz. der Fa. Centerchem,	
15	Mischung aus Mica, Titandioxid, Cyclomethicone, Dimethiconol, Isododecane, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Eisenoxid)	3.00 g
	Lanolin	4.00 g
	Perfluorodecalin (CAS-Nr. 306-94-5)	3.00 g
20	Pigmente	q.s.

## Beispiel 9, Hair Pomade

	Petrolatum (CAS-Nr. 8009-03-8)	66.2 g
25	Polymerdispersion aus Beispiel 2B	0.8 g
	Schercemol DID (Wz. der Fa. Scher Chemicals, Diisopropyldilinoleate)	20.0 g
	Schercemol BE (Wz. der Fa. Scher Chemicals, Erucasäurebehenylester, CAS-Nr. 18312-32-8)	9.0 g
30	Cetylalkohol	4.2 g
	Propylparaben	0.1 g
	Parfümöl	0.5 g
	Farbstoffe	q.s.

## 35 Beispiel 10, Haar Mascara

zusammengesetzt aus den Komponenten A, B, C, D

## Komponente A

40	Crodafos CES (Wz. der Fa. Croda, Mischung aus Cetearylalkohol, Dicetylphosphat, Ceteth-10 phosphat)	4.00 g
	Volpo S-2 (Wz. der Fa. Croda, CTFA-Bezeichnung Steareth-2)	0.50 g
45	Volpo S-10 (Wz. der Fa. Croda, CTFA-Bezeichnung Steareth-10)	1.00 g
	Bienenwachs	6.50 g

## 28

	Carnaubawachs	1.25 g
	Polychol 5 (Wz. der Fa. Croda, CTFA-Bezeichnung Laneth-5)	0.50 g
	Stearylalkohol	1.00 g
5		
	Komponente B	
	Polymerdispersion aus Beispiel 2B	3.00 g )1
	Wasser	ad 57.81 g
10	Polyvinylpyrrolidon K-30	1.00 g
	Natrosol 250 HHR (Wz. der Fa. Aqualon, Hydroxethylcellulose)	0.10 g
	Kaliumhydroxid	0.19 g
	Na <sub>2</sub> EDTA	0.10 g
15	Colorona Bordeaux (Wz. der Fa. Rona / E. Merck, Mischung aus Mica und Eisenoxiden)	12.00 g
	Propylenglykol	6.00 g
	Komponente C	
20	Hydrotriticum PVP (Wz. der Fa. Croda, Copolymer aus PVP und hydrolysiertem Weizenprotein)	4.00 g
	Kaliumhydroxid	0.05 g
25	Komponente D	
	Germaben II (Wz. der Fa. Sutton, Mischung aus Propylenglykol, Diazolidinylharnstoff, Methyl- harnstoff, Methylparaben und Propylparaben)	1.00 g
30	<sup>1</sup> bezogen auf Festharz	
	Beispiel 11, wässriger Haarspray	
	Ultrahold Strong (Wz. der Fa. BASF, Copolymer aus Acrylsäure, Ethylacrylat, N-tert.-Butylacrylamid)	4 g )1
35	Luvimer 100 P (Wz. der Fa. BASF, Copolymer aus Ethylacrylat, tert.-Butylacrylat und Methacrylsäure)	0.5 g
	Polymerdispersion aus Beispiel 2B	3.5 g )1
	2-Amino-2-methyl-1-propanol	ad pH 9
40	Wasser	ad 100 g
	Parfümöl	q. s.
	<sup>1</sup> Mengenangabe bezogen auf Festharz	
	Beispiel 12, Vorwiegend Alkoholischer Haarspray	
45	Luvimer 100 P (Wz. der Fa. BASF, Copolymer aus Ethylacrylat, tert.-Butylacrylat und Methacrylsäure)	3 g

## 29

Polymerdispersion aus Beispiel 2B	1 g
2-Amino-2-methyl-1-propanol	0.7 g
Ethanol	ad 50 g
Propan/Butan	ad 100 g
5 Parfümöl	q. s.

## Beispiel 13, Haarspray (Polymerkombination)

Polymerdispersion aus Beispiel 2B	1 g
10 Luviskol VA 37 (Wz. der Fa. BASF, Copolymer aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat)	8 g
Wasser	5.5 g
Ethanol	ad 37.5 g
Dimethylether	ad 100 g
15 Parfümöl	q. s.

## Beispiel 14, Pflegeschaum

Polymerdispersion aus Beispiel 2B	1.5 g )1
20 Luviflex Soft (Wz. der Fa. BASF, Copolymer aus Methacrylsäure und Ethylacrylat)	4 g
2-Amino-2-methyl-1-propanol	2.0 g
Cremophor A 25 (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnung Ceteareth-25)	0.2 g
25 Luviquat Mono CP (Wz. der Fa. BASF, CTFA-Bezeichnung Hydroxyethyl Cetyltrimonium Phosphate)	0.5 g
Parfümöl	q. s.
Konservierungsmittel	q. s.
Wasser	ad 90 g
30 Propan/Butan	ad 100 g

1 Mengenangabe bezogen auf Festharz

## Beispiel 15, wässriger Nagellack

35 Polymerdispersion aus Beispiel 2B	36 g )1
Isopropanol	5.5 g
Propylenglykolmonomethylether	8.5 g
Rouge Covasorb W 3768 (Wz. der Fa. Wackherr, CAS-Nr. 2379-74-0)	0.5 g
40 Silicones DC 556 (Wz. der Fa. Dow Corning, CTFA-Bezeichnung Phenyl Trimethicone)	0.2 g
Methylparaben	q. s.
Propylparaben	q. s.
Parfümöl	q. s.

45 1 Mengenangabe bezogen auf Festharz

**30****Beispiel 16, Nagellack (Polymermischung)**

Polymerdispersion aus Beispiel 2B	24 g
Gantrez ES-435 (Wz. der Fa. ISP, Copolymer aus Vinyl-	
<b>5</b> methylether und Maleinsäuredibutylester,	
50%ige ethanolische Lösung)	24 g )1
Rizinusöl	2 g
Ethanol	47.5 g
Diethylphthalat	2 g
<b>10</b> 9,10-Anthracenedion (CAS-Nr. 81-48-1)	0.5 g
Parfümöl	q. s.

<sup>1</sup> Mengenangabe bezogen auf Festharz

**Beispiel 17, Nagellack (Polymermischung)**

<b>15</b>	Polymerdispersion aus Beispiel 2B	36 g
	Antaron WP-660 (Wz. der Fa. ISP, Copolymer aus	
	Vinylyrrolidon und C <sub>30</sub> -Olefin)	12 g
	Rizinusöl	2 g
<b>20</b>	Ethanol	47.5 g
	Diethylphthalat	2 g
	9,10-Anthracenedion (CAS-Nr. 81-48-1)	0.5 g
	Parfümöl	q. s.

**25****30****35****40****45**

## Patentansprüche

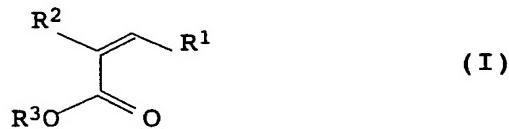
1. Wässrige kosmetische Zusammensetzung, enthaltend ein Emulsionspolymerisat mit einer in Abwesenheit von Filmbilbehilfsmitteln bestimmten Mindestfilmbildetemperatur MFT und wenigstens einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  des getrockneten Films, wobei

10  $35^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq 80^{\circ}\text{C}$  und

$$T_g - MFT \geq 8^{\circ}\text{C}.$$

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Maximum der Teilchengrößenverteilung des Emulsionspolymerisats im Bereich von 15 50 bis 200 nm liegt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Emulsionspolymerisat wenigstens 2 Gew.-% Einheiten eines Monomers der 20 Formel I enthält,



25

worin  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe stehen und  $R^3$  für  $C_9-C_{30}$ -Alkyl steht.

30 4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei es sich bei dem Monomer der Formel I um Laurylacrylat, Stearylacrylat, Laurylmethacrylat und/oder Stearylmethacrylat handelt.

5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wo-  
35 bei es sich bei dem Emulsionspolymerisat um ein mehrstufiges Emulsionspolymerisat handelt, das wenigstens eine erste Polymerdomäne und wenigstens eine zweite Polymerdomäne aufweist, wobei die erste Polymerdomäne aufgebaut ist aus

- 40 - 5 bis 50 Gew.-Teilen Monomereinheiten mit mindestens einer ionischen oder ionogenen Gruppe und,  
- 50 bis 95 Gew.-Teilen neutralen Monomereinheiten

45

## 32

und die zweite Polymerdomäne im Wesentlichen aus neutralen Monomereinheiten aufgebaut ist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, wobei es sich bei den Monomeren mit ionischer oder ionogener Gruppe um ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren handelt.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, wobei die Carbonsäuregruppen ganz oder teilweise neutralisiert sind.
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei die erste Polymerdomäne aufgebaut ist aus
  - 5 bis 40 Gew.-Teilen Monomereinheiten mit mindestens einer ionischen oder ionogenen Gruppe,
  - 2 bis 50 Gew.-Teilen Einheiten von Monomeren der Formel I,
  - 10 bis 93 Gew.-Teilen Einheiten von C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl(meth)-acrylaten, Vinylestern von C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkancarbonsäuren, Vinylaromaten oder Mischungen davon, und
  - 0 bis 40 Gew.-Teilen Einheiten davon verschiedener Monomeren,
- und die zweite Polymerdomäne aufgebaut ist aus
  - 60 bis 100 Gew.-Teilen Einheiten von C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl(meth)-acrylaten, Vinylestern von C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Carbonsäuren, Vinylaromaten oder Mischungen davon, und
  - 0 bis 40 Gew.-Teilen Einheiten davon verschiedener Monomeren.
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 5 bis 8, wobei das Gewichtsverhältnis der ersten Polymerdomäne zur zweiten Polymerdomäne im Bereich von 10:90 bis 60:40 liegt.
10. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die 20 bis 90 Gew.-% Wasser enthält.
11. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die wenigstens einen Zusatzstoff enthält, der aus Farbmitteln, Tensiden, Dispergiermitteln, Netzmitteln, Verdickungsmitteln, Haarkonditionierungsmitteln, Feuchthaltemitteln, Verlaufsmitteln, Konservierungsmitteln, Schaumverhütungsmitteln, chela-

**33**

tisierenden Mitteln, Puffern, UV-Absorptionsmitteln, filmbildenden Polymeren und Gemischen davon ausgewählt ist.

12. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche in  
5 Form eines Nagellacks oder einer Haarfestigerformulierung.
13. Verwendung eines Emulsionspolymerisats gemäß Definition in  
einem der Ansprüche 1 bis 9, als filmbildendes Mittel in ei-  
ner kosmetischen Zusammensetzung, insbesondere in wässrigen  
10 Zusammensetzungen.

**15**

**20**

**25**

**30**

**35**

**40**

**45**